

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0015774 (43) 공개일자 2011년02월17일
(51) Int. Cl. B01J 27/20 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01) H01M 4/94 (2006.01)	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1	(72) 발명자 유종성 서울특별시 관악구 신림동 1735 관악산휴먼시아아파트 102-1404
(21) 출원번호 10-2009-0073164 (22) 출원일자 2009년08월10일 심사청구일자 2009년08월10일	(74) 대리인 특허법인충현	

전체 청구항 수 : 총 10 항

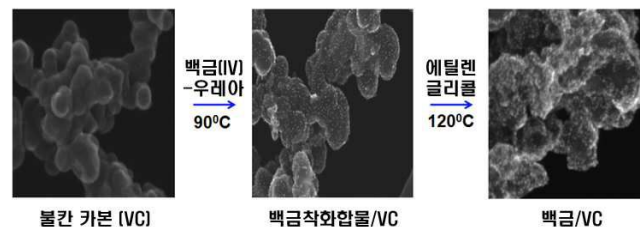
(54) 새로운 백금/카본 촉매의 제조방법, 이를 이용하여 제조된 촉매 및 양성자 교환막 연료전지

(57) 요약

본 발명은 백금/카본 촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 우레아(urea)를 물에 용해시켜 우레아 수용액을 제조하는 단계, 우레아 수용액에 카본 담체를 분산시키고 염화백금산을 주입하는 단계, 우레아가 가수분해되어 생성된 하이드록시 이온과 염화백금산이 수화되어 생성된 특정 화학식의 이온을 반응시켜 염화수산화수화백금 화합물을 합성하고 카본 담체에 흡착시키는 단계 및 에틸렌글리콜(ethylene glycol)을 주입하여 카본 담체에 흡착된 염화수산화수화백금 화합물을 백금입자로 환원시키는 단계를 포함하며, 백금입자의 입도와 입도의 분포는 우레아 수용액에 용해된 우레아의 양에 의하여 결정되는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 백금/카본 촉매는 백금의 담지량을 증가시키면서도 백금입자의 입도와 입도의 분포를 낮게 유지하고, 백금입자의 분산도를 향상시킬 수 있으므로, 촉매의 전기화학적 활성면적을 크게 하여 촉매의 활성도를 크게 증가시킬 수 있어서 양성자 교환막 연료전지의 출력밀도를 증대시킬 수 있다. 또한 비교적 낮은 온도의 수용액상에서 원-팟(one-pot)에 의하여 간단한 공정으로 이루어지므로, 백금/카본 촉매의 제조비용을 감소시킬 수 있고, 친환경적인 공정이라는 장점을 가진다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009NBLHME0100002010

부처명 한국에너지자원기술기획평가원

연구관리전문기관

연구사업명 에너지인력양성사업

연구과제명 수소 연료전지용 새로운 고효율 나노 전극소재 개발 및 핵심 인력양성

기여율

주관기관 고려대학교

연구기간 2009년 03월 01일 ~ 2010년 02월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

우레아를 물에 용해시켜 우레아 수용액을 제조하는 단계;

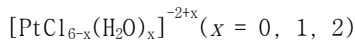
우레아 수용액에 카본 담체를 분산시키고 염화백금산을 주입하는 단계;

우레아가 가수분해되어 생성된 하이드록시 이온과, 염화백금산이 수화되어 생성된 하기 화학식 1의 이온을 반응시켜 염화수산화수화백금 화합물을 합성하고 카본 담체에 흡착시키는 단계; 및

에틸렌그리콜을 주입하여 카본 담체에 흡착된 염화수산화수화백금 화합물을 백금입자로 환원시키는 단계;를 포함하며,

상기 백금입자의 입도와 입도의 분포는 우레아 수용액에 용해된 우레아의 양에 의하여 결정되는 것을 특징으로 하는 백금/카본 촉매의 제조방법.

화학식 1



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 백금/카본 촉매의 백금입자 담지량은 10 내지 80 중량%인 것을 특징으로 하는 백금/카본 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 카본 담체는 카본 블랙, 카본나노튜브, 카본나노파이버, 메조세공 탄소, 그 외 층상형 다중 구조 탄소 구조체인 것을 특징으로 하는 백금/카본 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 우레아 수용액에 카본 담체를 분산시키는 과정은 초음파 분산법에 의하여 진행되는 것을 특징으로 하는 백금/카본 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 우레아가 가수분해되어 생성된 하이드록시 이온과, 염화백금산이 수화되어 생성된 하기 화학식 1의 이온을 반응시켜 염화수산화수화백금 화합물을 합성하고 카본 담체에 흡착시키는 단계는 70 내지 110℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 백금/카본 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 에틸렌그리콜을 주입하여 카본 담체에 흡착된 염화수산화수화백금 화합물을 백금입자로 환원시키는 단계는 100 내지 140℃의 온도에서 수열합성으로 진행되거나 또는 마이크로웨이브를 이용하여 가열되는 것을 특징으로 하는 백금/카본 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 우레아가 가수분해되어 생성된 하이드록시 이온과, 염화백금산이 수화되어 생성된 하기 화학식 1의 이온을 반응시켜 염화수산화수화백금 화합물을 합성하고 카본 담체에 흡착시키는 단계는 pH 7 내지 pH 9의 산도에서 진행되는 것을 특징으로 하는 백금/카본 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 카본 담체에 흡착되는 백금입자의 평균 입도는 1 내지 5nm인 것을 특징으로 하는 백금/카본 촉매의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조된 백금/카본 촉매.

청구항 10

제9항의 백금/카본 촉매를 포함하는 양성자 교환막 연료전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 백금/카본 촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 백금입자의 입도와 분산도가 향상되어 촉매활성이 향상된 백금/카본 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 연료전지란 수소나 메탄과 같은 연료의 화학에너지를 전기에너지로 변화시키는 발전소로서 최근 친환경 자동차의 한 대안으로 주목받고 있으며, 그 외에도 주택이나 휴대기기 등에 사용되는 전원 공급원으로 상용화될 가능성이 커지며 연구가 활발히 진행되고 있다. 연료전지에 관한 연구는 전극, 연료 및 전해질막의 특성을 개선하여 출력밀도와 출력전압을 향상시키기 위한 방향으로 진행되고 있고, 특히 전극의 활용효율 향상을 위해 촉매의 활성도를 높이려는 시도가 많이 이루어지고 있다. 연료전지의 전극 성능은 전극에서 산화 및 환원 반응을 담당하는 전극 촉매 나노입자의 화학조성, 크기, 분포, 안정성 등에 의해 크게 결정되며, 또한 촉매층으로의 반응물의 확산과 반응 생성물의 배출 등과 같은 물질 전달의 용이성에 의해서도 크게 영향을 받게 되는데, 이는 촉매층의 반응표면적, 세공 구조, 분포 및 연결성과 관련된다.

[0003] 양성자 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)에 사용되는 촉매의 제조 방법은 크게 세 가지가 있다.

[0004] 첫 번째 방법은 함침-환원법이다. 함침-환원법은 백금 또는 다른 금속의 전구체 수용액과 탄소 담체의 혼합물에서 금속 전구체를 환원하여 각 금속을 탄소 담체 상에 침적시키거나, 또는 탄소 담체 상에 함침시키기 전에 활성 금속 전구체를 먼저 환원시키고 상기 환원된 금속을 탄소 담체 위에 침적시키는 방법이다. 이때, 환원제로는 NaBH_4 , HCHO , HCOOH , HCOONa , N_2H_4 등이 사용된다. 이와 관련된 선행기술은 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 를 환원제로 이용하여 PtRuPd/C 촉매를 제조하는 방법을 개시하고 있다.

[0005] 두 번째 방법은 콜로이드법이다. 콜로이드법은 콜로이드상의 금속 산화물을 제조한 후, 탄소 담체에 침적시키고, 여러 다른 환원처리를 통해 촉매를 수득하는 방법이다. 관련된 선행문헌은 염화백금산(chloroplatinic acid)을 $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$ 로 전환한 후 $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$ 의 Na^+ 를 이온교환을 통해 H^+ 로 전환하고, $\text{H}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$ 를 가열하여 SO_3^{2-} 를 분리시킨 후 이를 건조시켜 마침내 콜로이드 상의 산화 백금을 얻는 방법에 대하여 개시하고 있다. 검은색의 이 콜로이드는 물 또는 다른 용매에 분산시켜 담체 위에 쉽게 침적될 수 있다. 또 다른 선행문헌은 콜로이드법을 이용하여 PtRu/C 촉매를 제조하였는데, 염화백금산을 $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$ 로 전환한 후 과량의 H_2O_2 를 첨가함으로써 $\text{Na}_6[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]$ 를 분해하여 안정한 콜로이드상의 산화 백금으로 전환시키고, RuCl_3 등과 같은 루테튬 화합물을 산화 백금 콜로이드에 첨가한 뒤 루테튬을 산화 루테튬으로 산화시키고, 산화 백금

과 상호작용시킴과 동시에 금속 클러스터가 형성된 후 클러스터를 담체 상에 침적시키고 이 금속을 수소로 환원시키는 방법에 대하여 개시하고 있다.

[0006] 세 번째 방법은 본네만(Bonnemann) 방법이다. 이와 관련된 선행문헌은 양성자 교환막 연료전지 전극촉매의 제조 방법을 개시하였는데, 포화된 C₅-C₁₀ 탄화수소, 방향족 탄화수소, 에테르류, 에스테르류 및 케톤류, 더욱 구체적으로는 n-펜탄, 헥산, 벤젠, 톨루엔, THF, 디에틸 에테르 아세톤, 에틸 아세테이트 또는 이들의 혼합물 내에서 PtRh/C 촉매를 제조하는 방법을 개시하고 있다.

[0007] 상기 방법들은 20-30 wt% 이하의 낮은 담지율 조건에서는 비교적 작고 균일한 촉매 나노입자 분포를 보여 줄 있으나, 담지율이 증가하면, 크기 및 분포도에서 만족스러운 결과를 보여 주지 못하는 문제점을 가지고 있다. 또한 주로 높은 온도에서의 합성과 고가의 용매의 사용으로 인한 가격상승과 환경오염에 대한 문제점이 있고, 제조 공정이 복잡하여 시간소비가 많으며, 특히 높은 금속 담지량을 가질 경우 크기의 조절과 균일함의 제어가 힘들다는 문제점을 가진다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 백금의 담지량을 증가시키면서도 백금의 입도와 입도의 분포도가 낮고, 백금의 분산도가 높아서 높은 촉매활성을 나타내는 새로운 백금/카본 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기의 제조방법으로 제조된 백금/카본 촉매를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 상기의 백금/카본 촉매를 포함하는 양성자 교환막 연료전지를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0011] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여, 우레아를 물에 용해시켜 우레아 수용액을 제조하는 단계, 우레아 수용액에 카본 담체를 분산시키고 염화백금산을 주입하는 단계, 우레아가 가수분해되어 생성된 하이드록시 이온과 염화백금산이 수화되어 생성된 하기 화학식 1의 이온을 반응시켜 염화수산화수화백금 화합물을 합성하고 카본 담체에 흡착시키는 단계 및 에틸렌그리콜을 주입하여 카본 담체에 흡착된 염화수산화수화백금 화합물을 백금입자로 환원시키는 단계를 포함하며, 상기 백금입자의 입도와 입도의 분포는 우레아 수용액에 용해된 우레아의 양에 의하여 결정되는 것을 특징으로 하는 백금/카본 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0012] 화학식 1

[0013]
$$[\text{PtCl}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{-2+x} \quad (x = 0, 1, 2)$$

[0014] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 백금/카본 촉매의 백금입자 담지량은 10 내지 80 중량%인 것이 바람직하다.

[0015] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 카본 담체는 카본 블랙, 카본나노튜브, 카본나노파이버, 메조세공 탄소, 그 외 층상형 다중 구조 탄소 구조체 일 수 있다.

[0016] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 우레아 수용액에 카본 담체를 분산시키는 과정은 초음파 분산법에 의하여 진행될 수 있다.

[0017] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 우레아가 가수분해되어 생성된 하이드록시 이온과, 염화백금산이 수화되어 생성된 하기 화학식 1의 이온을 반응시켜 염화수산화수화백금 화합물을 합성하고 카본 담체에 흡착시키는 단계는 70 내지 110 °C의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 에틸렌그리콜을 주입하여 카본 담체에 흡착된 염화수산화수화백금 화합물을 백금입자로 환원시키는 단계는 100 내지 140 °C의 온도에서 진행되는 것 또는 마이크로웨이브로 5 분간

가열하는 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 우레아가 가수분해되어 생성된 하이드록시 이온과, 염화백금산이 수화되어 생성된 하기 화학식 1의 이온을 반응시켜 염화수산화수화백금 화합물을 합성하고 카본 담체에 흡착시키는 단계는 pH 7 내지 pH 9의 산도에서 진행되는 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 카본 담체에 흡착되는 백금입자의 평균 입도는 1 내지 5nm인 것이 바람직하다.

[0021] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여, 상기의 제조방법으로 제조된 백금/카본 촉매를 제공한다.

[0022] 본 발명은 상기 세 번째 과제를 달성하기 위하여, 상기의 백금/카본 촉매를 포함하는 양성자 교환막 연료전지를 제공한다.

효 과

[0023] 본 발명의 제조방법에 의하여 제조된 백금/카본 촉매는 백금의 담지량을 증가시키면서도 백금입자의 입도와 입도의 분포를 낮게 유지하고, 백금입자의 분산도를 향상시킬 수 있으므로 촉매의 활성도를 크게 증가시킬 수 있다. 또한 이러한 백금/카본 촉매는 전기화학적 표면적이 커서, 이 촉매를 양성자 교환막 연료전지에 적용하면 그 이용 효율을 향상시켜 출력밀도를 증대시킬 수 있다.

[0024] 본 발명의 백금/카본 촉매의 제조방법은 비교적 낮은 온도의 수용액상에서 원-팟(one-pot)에 의하여 간단한 공정으로 이루어지므로, 백금/카본 촉매의 제조비용을 감소시킬 수 있고, 친환경적인 공정이라는 장점을 가진다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0026] 본 발명은 우레아를 물에 용해시켜 우레아 수용액을 제조하는 단계, 우레아 수용액에 카본 담체를 분산시키고 염화백금산을 주입하는 단계, 우레아가 가수분해되어 생성된 하이드록시 이온과 염화백금산이 수화되어 생성된 하기 화학식 1의 이온을 반응시켜 염화수산화수화백금 화합물을 합성하고 카본 담체에 흡착시키는 단계 및 에틸렌글리콜을 주입하여 카본 담체에 흡착된 염화수산화수화백금 화합물을 백금입자로 환원시키는 단계를 포함하며, 백금입자의 입도와 입도의 분포는 우레아 수용액에 용해된 우레아의 양에 의하여 결정되는 것을 특징으로 하는 백금/카본 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[0027] 화학식 1

[0028] $[\text{PtCl}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{-2+x}$ ($x = 0, 1, 2$)

[0029] 일반적으로 백금이 담지된 백금/카본 촉매에는 20 내지 60 중량%의 백금을 로딩(loading)시킬 수 있다. 중량%로 표현되는 백금/카본 촉매에서의 백금의 담지량은 백금/카본 촉매 전체의 중량에 대한 백금의 중량비를 의미한다. 백금의 로딩량이 낮은 경우, 카본 담체에 동일한 양의 백금을 담지시키기 위해서는 탄소 담체 양이 증가하고, 이는 결국 전극 촉매층의 두께를 증가시킨다. 따라서 백금의 담지량 증가시키는 것이 중요한데, 종래의 제조방법에 의하여 백금/카본 촉매를 제조하면, 백금의 담지량이 증가함에 따라 백금입자의 응집이 일어나서 높은 촉매활성을 유지하기 어려운 문제점이 있다. 따라서 금속 촉매의 활성은 촉매입자의 입도와 분산도 및 입도의 분포에 크게 의존하므로, 금속의 담지량을 높게 하면서도 금속촉매의 활성을 높게 유지할 수 있는 기술의 개발 필요성이 크다.

[0030] 본 발명에서는 우레아(urea)를 이용한 산도의 조절에 의하여 입도가 제어된 염화수산화수화백금 화합물을 합성하고, 에틸렌글리콜(ethylene glycol)을 환원제의 전구체로 사용한 폴리올(polyol) 공정에 의하여 염화수산화수화백금 화합물을 백금으로 환원시켜, 백금의 로딩량을 높게 유지하면서도 백금입자의 입도가 작고 분산도 및 입도의 분포가 균일한 백금/카본 촉매를 제조할 수 있는 것이 특징이다.

[0031] 본 발명에서 카본 담체에 흡착되는 백금입자의 입도는 수용액의 산도에 의존하며, 수용액의 산도는 물에 용해되는 우레아의 양에 의하여 조절된다. 우레아는 하이드록시 이온(OH^-)이 용액 내에서(in-situ), 점진적(gradual)

이며, 균질상(homogeneous)으로 생성되는 것을 도와주고, 국부적인 과포화나 침전의 생성을 막아 준다. 그 결과 활성상이나 그 전구체가 천천히 그리고 균일하게 담체에 흡착되게 되며, 반응물과 담체의 화학반응에 의하여 침전이 담체의 표면에서만 일어나도록 하고 용액 상에서 핵화(nucleation)가 일어나는 것을 방지할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 카본 담체는 백금입자가 흡착될 수 있는 물질을 의미하며, 카본 블랙, 카본나노튜브, 카본나노파이버, 메조세공 탄소, 그 외 층상형 다중 구조 탄소 구조체같이 다양한 종류가 사용될 수 있다.

[0032] 상기와 같은 원리에 의하여 본 발명은 간편하고 효율적이며 친환경적으로 백금/카본 촉매를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 백금/카본 촉매의 제조방법은 우레아를 가수 분해시켜 동시적으로 산도를 조절할 수 있는 우레아-어시스트(urea-assist)된 균일상 증착법(homogeneous deposition, 이하에서 HD라 한다)의 장점과, 에틸렌글리콜(ethylene glycol, 이하에서 EG라 한다)을 이용하여 용액 내에서 균질상으로 생성되는 환원제로 담체에 증착된 백금 착화합물을 환원시키는 폴리올 공정의 장점이 결합된 효과를 나타내므로 HD-EG법이라 부르기 위하여 한다. 이때, 산도의 조절은 외부에서 첨가되는 염기성 용액의 주입이 아닌 수용액에 포함되어 있는 우레아의 양에 의하여 조절되며, 폴리올 공정을 통한 백금 착화합물의 환원은 130℃보다 낮은 온도에서 진행되므로 백금/카본 촉매의 제조공정이 단순화되고 효율일 뿐 아니라, 백금의 담지량을 증가시키면서도 백금입자의 입도 증가와 응집현상의 발생을 방지할 수 있다.

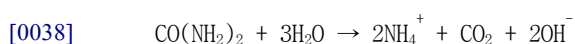
[0033] 본 발명에 따라 백금의 로딩량이 60 중량%인 백금/카본 촉매를 제조하는 과정을 구체적으로 설명하면 다음과 같다. 먼저, 증류수 200ml에 150mg의 우레아를 용해시켜 우레아 수용액을 제조한다. 이어서, 32.5mg의 불칸 카본(Vulcan carbon, 이하에서 VC라 한다)을 혼합하고 약 30분간 초음파처리기를 이용하여 분산시킨다. 이어서, 0.05M 농도의 염화백금산(H_2PtCl_6 , chloroplatinic acid)을 5ml 첨가하고 3시간 동안 교반한다. 이어서, 혼합된 용액을 90℃ 정도로 가열하여 우레아의 가수 분해가 일어날 수 있도록 1시간 정도 방치한다. 이어서 상온까지 냉각시킨 후 200ml의 에틸렌 글리콜을 첨가하고, 3시간 동안 교반한 후 용액을 120℃까지 가열한 뒤 1시간 동안 방치한다. 또는 마이크로웨이브 (2450MHz, 700W)로 5 분간 가열한 후 밤새도록 교반을 진행한 후 촉매 슬러리를 필터링하고 약간의 물로 세척한 뒤 얻어진 촉매를 80℃에서 밤새도록 건조시킨다.

[0034] 상기의 백금/카본 촉매의 구체적인 제조과정은 우레아를 물에 용해시켜 우레아 수용액을 제조하는 단계, 우레아 수용액에 카본 담체를 분산시키고 염화백금산을 주입하는 단계, 우레아가 가수분해되어 생성된 하이드록시 이온과 염화백금산이 수화되어 생성된 하기 화학식 1의 이온을 반응시켜 염화수산화수화백금 화합물을 합성하고 카본 담체에 흡착시키는 단계 및 에틸렌글리콜을 주입하여 카본 담체에 흡착된 염화수산화수화백금 화합물을 백금입자로 환원시키는 단계로 나누어 볼 수 있다. 이때, 우레아가 가수분해되어 생성된 하이드록시 이온과, 염화백금산이 수화되어 생성된 하기 화학식 1의 이온을 반응시켜 염화수산화수화백금 화합물을 합성하고 카본 담체에 흡착시키는 단계는 70 내지 110℃의 온도와 pH 7 내지 pH 9의 산도조건에서 진행되는 것이 바람직하다. 용액의 온도가 70℃ 미만이면 원활한 반응이 일어나기 어렵고 110℃를 초과하면 응집이 일어날 가능성이 있으며, 용액의 산도가 pH 7 내지 pH 9의 범위에 있을 때 백금입자의 입도 및 입도의 분포가 안정적일 수 있다. 또한 에틸렌글리콜을 주입하여 카본 담체에 흡착된 염화수산화수화백금 화합물을 백금입자로 환원시키는 단계는 100 내지 140℃의 온도에서 진행되는 것 또는 마이크로웨이브 (2450MHz, 700W)로 5 분간 가열하는 것이 바람직하다. 또한 상기의 온도 범위에서 빠른 환원속도와 부반응을 막을 수 있기 때문이다.

[0035] 상기의 제조과정에서 일어나는 화학반응을 도 1과 하기의 화학식들을 이용하여 설명하고 촉매의 물성에 영향을 미치는 주요 인자에 대하여 살펴본다. 도 1은 HD-EG법을 도식적으로 설명하기 위한 그림이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 백금/카본 촉매의 제조방법은 VC에 우레아와 백금 화합물을 첨가하여 백금 착화합물중(Pt(IV) complex species)/VC를 형성하는 첫 번째 단계와, 에틸렌글리콜을 이용하여 백금 착화합물종을 환원시킴으로써 Pt/VC를 형성하는 두 번째 단계로 이루어진다.

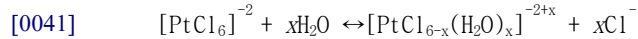
[0036] 첫 번째 단계의 반응은 우레아-어시스트 HD 공정이다. 이 단계에서 우레아는 90℃ 이상의 산성 백금염 용액에서 가수분해되어 하이드록시 이온을 생성시키므로, 급격하고 국부적인 산도의 변화를 일으키지 않고, 백금수화물은 염화수산화수화백금으로 변화 된다. 우레아의 가수분해 반응은 하기의 반응식 1로 나타낼 수 있다.

[0037] 반응식 1



[0039] 산성 용액에서 염화백금산은 하기의 반응식 2에 의하여 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 와 $[\text{PtCl}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{-2+x}$ ($x = 0, 1, 2$)의 이온 형태로 존재한다.

[0040] 반응식 2



[0042] 여기에 OH^- 가 첨가되면(또는 동시에 생성되면) 아래의 반응식 3에 따른 반응이 일어난다.

[0043] 반응식 3



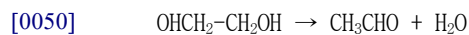
[0045] 또는



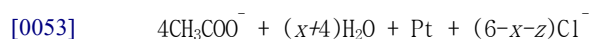
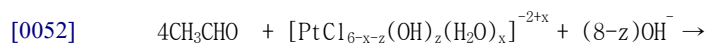
[0047] 상기의 반응에 의하여 결과적으로 우레아-어시스트 HD에서 VC에 증착되는 염화수산화수화백금($\text{PtCl}_{6-x}(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_{x-y}$, $\text{PtCl}_{6-x-z}(\text{OH})_z(\text{H}_2\text{O})_x$)의 입도는 OH^- 의 농도에 크게 의존하고, 결과적으로는 우레아의 양에 의존하게 된다.

[0048] 두 번째 단계의 반응은 에틸렌글리콜에 의한 환원공정이다. 이 공정에 의하여 VC에 증착된 백금 착화합물종은 100℃ 이상의 온도에서 동시에 생성된 환원제에 의하여 백금입자로 환원된다. 환원과 관련된 반응은 하기의 반응식 4 및 반응식 5로 나타낼 수 있다.

[0049] 반응식 4



[0051] 반응식 5



[0054] 상기의 반응식 4 및 반응식 5로 설명된 바와 같이, 환원과정에서의 백금입자의 입도와 분포는 VC에 흡착된 백금 착화합물종의 입도 및 분포에 의존하게 되며, 결과적으로 우레아의 양에 의존하게 된다.

[0055] 이어서, 도 2 내지 도 4를 이용하여 우레아의 양에 따른 용액의 산도 변화와 백금 착화합물종 및 백금입자의 입도에 대하여 설명한다.

[0056] 도 2는 우레아의 첨가량을 변화시키며 측정한 용액의 산도와 백금 착화합물종 및 백금입자의 입도를 도시한 것이며, 이때 백금과 수용액의 양은 각각 48.8mg과 200ml로 고정하였다. 도 2를 참조하면, 백금염이 없는 상태에서 90℃로 1시간 동안 가열된 VC 슬러리 용액에서 우레아 첨가량을 변화시키며 측정한 pH와, 백금염이 있는 상태에서 측정한 pH는 모두 우레아의 첨가량에 비례하여 증가된다. 우레아가 첨가되지 않은 상태의 VC 용액의 pH는 6.68 정도이고, 우레아가 1.2g 첨가된 VC 용액의 pH는 8.23 정도이다. 우레아의 양이 증가하면 pH는 더 증가하고, 일반적으로 촉매 전구체는 pH 7 ~ pH 9 사이에서 안정하다. 백금 착화합물종 및 백금입자의 입도는 우레

아의 첨가량이 늘어날수록 모두 작아진다. 이러한 경향은 도 3 및 도 4의 전자현미경 사진의 비교로도 알 수 있다. 도 3의 (a) 내지 (f)는 우레아의 첨가량을 0mg, 75mg, 150mg, 300mg, 600mg 및 1,200mg로 변화시키며 측정 한 백금 착화합물종의 고성능투과전자현미경(HRTEM) 사진이고, 도 4의 (a') 내지 (f')는 우레아의 첨가량을 0mg, 75mg, 150mg, 300mg, 600mg 및 1,200mg로 변화시키며 측정한 백금입자의 고성능주사전자현미경(HRSEM) 사진이다. 도 3 및 도 4를 참조하면, 우레아의 첨가량이 증가될수록 백금 착화합물종 및 백금입자의 입도가 작아진다. 우레아의 첨가가 없는 경우는 우레아가 첨가된 경우에 비하여 백금 착화합물종의 크기가 훨씬 크고, 응집도 많이 일어남을 알 수 있다.

[0057] 우레아의 첨가여부 및 첨가량에 따른 백금 착화합물종 및 백금입자의 형태 변화의 경향은 아래의 이론으로 설명될 수 있다. 그 중 하나는 입체장애 축소 효과(steric contraction effect)인데, $[\text{PtCl}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{-2+x}$ 에 포함된 H_2O 및/또는 Cl^- 의이온 반지름이 더 작은 OH^- 로 치환된 효과에 의하여 생성되는 백금 착화합물종 및 백금입자의 입도가 작아지는 것으로 해석하는 것이다. 또 다른 이론은 정전기 전하 효과(electrostatic charge effect)인데, $x = 1$ 인 경우에 $[\text{PtCl}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{-2+x}$ 의 전하량은 -1인 것에 비하여, $y = 1$ 이고 $x = 1$ 인 경우에 $[\text{PtCl}_{6-x}(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_{x-y}]^{-2+x-y}$ 의 전하량은 -2이므로 정전기적 척력에 의하여 성장이 억제되어 백금 착화합물종 및 백금입자의 입도가 작아진다는 것으로 해석한다.

[0058] 이어서, 본 발명에서 백금의 담지량 변화에 따른 Pt/VC의 물성 변화와 다른 제조방법에 의한 Pt/VC의 물성변화를 비교한다.

[0059] 도 5는 백금의 담지량을 60 중량%로 설정한 경우에 대하여 수소화붕소나트륨(Sodium borohydride, NaBH_4)를 이용한 제조법(이하에서 NaBH_4 법이라 한다), 에틸렌 글리콜-마이크로웨이브법(ethylene glycol microwave, 이하에서 EG-MW법이라 한다), Johnson Matthey(이하에서 J.M.법이라 한다) 및 본 발명의 HD-EG법에 의하여 제조된 Pt/VC의 고성능주사전자현미경 및 고성능투과주사현미경 사진이다. 도 5에 제시된 Pt/VC들의 구체적인 제조방법은 각각 다음과 같다.

[0060] NaBH_4 법은 32.5mg의 VC를 200ml의 증류수에 넣고 30분간 초음파처리하고, 0.05M의 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액 5ml를 첨가한다. 이어서, 0.4M의 KOH를 떨어뜨려 산도를 pH 7~pH 9로 조절하고, NaBH_4 를 떨어뜨려 백금에 대한 NaBH_4 의 몰비를 10으로 세팅한다. 밤새도록 교반한 후 혼합물을 필터링하고 촉매 잔류물을 세척한 뒤 결과물을 80℃에서 밤새도록 건조하였다. EG-MW법은 32.5mg의 VC를 200ml의 증류수에 넣고 30분간 초음파처리하고, 0.05M의 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액 5ml를 첨가한다. 이어서, 3시간 동안 교반한 후 200ml의 에틸렌글리콜을 첨가하고, 0.4M의 KOH를 떨어뜨려 산도를 pH 7 ~ pH 9로 조절한다. 용액을 가정용 전자렌지로 5분간 가열하고, 밤새도록 교반한 후 촉매 슬러리를 필터링하고 백금 촉매를 80℃에서 건조하였다. J.M.법은 상업적으로 JM 자체에서 개발한 합성법으로 합성된 상용촉매를 의미하며, 백금의 담지량이 60중량%가 되도록 Pt/VC 촉매를 제조하였다.

[0061] 도 5를 참조하면, (a), (b)의 NaBH_4 법에 의한 고성능주사전자현미경 사진 및 고성능투과주사현미경 결과는 (g), (h)의 HD-EG법에 의한 결과에 비하여 백금입자의 입도 및 입도의 분포가 크며, 일부에서 입자간 응집이 관찰되었다. 이 결과로 NaBH_4 법에서는 백금입자의 입도 및 입도의 분포 제어가 어렵다는 것을 알 수 있고, 용액 내의 국부적인 pH 증가에 의하여 입자의 분산이 고르게 이루어지지 않았음을 알 수 있다. (c), (d)의 EG-MW법에 의한 고성능주사전자현미경 사진 및 고성능투과주사현미경 결과는 백금입자의 입도는 NaBH_4 법에 비하여 조금 더 크지만 백금입자의 입도 균일도와 분산이 고르게 이루어졌음을 보여준다. 이러한 결과는 반응식 4에 설명된 바와 같이 용액 내에서의 환원제의 동시적 생성에 기인한 것으로 생각된다. (e), (f)의 J.M. 상용촉매의 고성능주사전자현미경 사진 및 고성능투과주사현미경 결과는 NaBH_4 법과 EG-MW법에 비하여 작은 입도의 백금입자가 작은 것으로 관찰되는 반면에, 입도가 큰 백금입자도 관찰되고, 입자의 크기 분포가 넓으며, HD-EG법에 비하여 응집이 많은 것으로 관찰된다. (g), (h)의 HD-EG법에 의한 고성능주사전자현미경 사진 및 고성능투과주사현미경 결과는 상기에서 다른 방법과 비교하여 설명한 바와 같고, 이는 용액 내에서의 OH^- 와 환원제의 동시적 생성에 기인한다. OH^- 의 동시적 생성은 백금착화합물종이 균질상에서 균일한 입도로 합성되어 VC에 흡착되는 것을 도와준다. 또한 환원제의 동시적 생성은 VC 표면에 흡착된 백금착화합물종이 동시에 환원될 수 있도록 도와주게 되는데, 이는

외부에서 환원제가 첨가되는 형태인 NaBH_4 법이나 EG-MW법에서는 기대할 수 없는 효과이다.

[0062] 지금까지 설명한 바와 같이, 본 발명의 HD-EG법은 원-팟(one-pot) 환원반응으로 진행되므로, 백금의 담지량을 60 중량%까지 유지하면서도 백금입자의 입도를 작게 유지하고, 입도의 분포를 균일하게 유지할 수 있게 하며, 이는 XRD 분석을 통해서도 알 수 있다. 도 6은 NaBH_4 법, EG-MW법, J.M.법 및 HD-EG법에 의하여 제조된 Pt(60 중량%)/VC에 대한 XRD 측정결과이다. 도 6을 참조하면, XRD 데이터에서 얻어진 백금의 평균 입도는 각각 NaBH_4 법에서 4.1nm, EG-MW법에서 4.3nm, J.M.상용촉매에서 3.2nm, HD-EG법에서 2.8nm이며, 이러한 결과는 도 5의 결과와 잘 일치한다. Pt/VC 촉매의 활성을 고려하면 카본 담체에 흡착되는 백금입자의 평균 입도는 1 내지 5nm인 것이 바람직하다.

[0063] 도 7은 NaBH_4 법, EG-MW법, J.M.법 및 HD-EG법에 의하여 제조된 Pt(60중량%)/VC에 대한 XPS 측정결과이다. 이중 피크로 관찰되는 71.3eV(J.M. 상용촉매의 경우는 71.5eV)의 피크와 74.6 eV(J.M.상용촉매의 경우는 74.8 eV)의 피크는 각각 백금의 $4f_{7/2}$, $4f_{5/2}$ 오비탈에서 기인하는 피크들로서, 백금종의 촉매에서의 주된 산화상태(dominant valence)가 0(영)이라는 것을 암시한다.

[0064] 도 8은 Pt/VC의 백금 담지량을 20 중량%와 40 중량%로 조절한 NaBH_4 법((a), (b)), EG-MW법((c), (d)), J.M.법((e), (f)) 및 HD-EG법((g), (h))에 의하여 제조된 Pt/VC의 고성능주사전자현미경 사진이다. 도 8을 참조하면, 동일한 백금 담지량에서, HD-EG법에 의해 제조된 Pt/VC에서는 다른 제조방법에 의하여 제조된 경우보다 백금입자가 잘 분리된 형태로 흡착되어 있고, 훨씬 작은 입도와 높은 균일도를 보인다. 특히 HD-EG법의 경우에는 백금의 담지량이 20중량%에서 40중량%로 증가하는 과정에서 백금입자 입도 증가가 가장 낮다. 따라서, HD-EG법은 백금 담지량을 증가시키면서도 Pt/VC의 물성을 우수하게 유지할 수 있는 방법이 된다.

[0065] 촉매의 물성을 반영하는 가장 근본적인 정보를 가진 인자는 전기화학적 활성 표면적(electrochemical active surface area, ECSA)을 화학적 표면적(chemical surface area, CSA)으로 나눈 이용 효율(utilization efficiency)이다. 도 9는 NaBH_4 법, EG-MW법, J.M.법 및 HD-EG법에 의하여 제조된 Pt(60 중량%)/VC에 대하여 0.5M의 H_2SO_4 에서의 수소-전기적흡착 프로파일(H-electrosorption profile)을 나타낸 것이다. 도 9를 참조하면, Pt(60 중량%)/VC 촉매에서 잘 정의된(well-defined) 수소의 흡착/탈착 특성이 관찰된다. 네거티브-고잉 포텐셜 스캔(negative-going potential scan) 시에 약한 흡착 피크가 +0.05 ~ -0.1 V에서 관찰되고, 강한 흡착 피크가 -0.1 ~ -0.2V에서 관찰된다. 각각의 피크는 약하게 결합한 수소의 흡착원자와 강하게 결합한 수소의 흡착원자에 기인한다. 반대 방향의 포텐셜 스캔 시에는 대응하는 탈착 피크가 관찰된다. HD-EG법의 경우, 백금의 ECSA는 Pt(60 중량%)/VC에서 $78 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 결정되고, 이 수치는 NaBH_4 법($35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), EG-MW법($39 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 및 J.M. 상용촉매($54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)에 비하여 훨씬 큰 수치에 해당하며, 백금입자의 입도가 작고 입도의 분포가 균일한 것에 기인한다. CSA는 $\text{CSA} = 6000 / \rho d$ 로 계산되는데, 이때 ρ 는 백금의 밀도(21.4 g cm^{-3})이고, d 는 XRD 분석으로 얻어진 백금입자의 평균 직경이다. 상기의 식으로 계산된 CSA는 각각 NaBH_4 법의 경우에 $68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, EG-MW법의 경우에 $65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, J.M.법의 경우에 $88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, HD-EG법의 경우에 $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 계산되었고, 이에 따른 이용 효율(utilization efficiency)은 NaBH_4 법, EG-MW법, J.M.법 및 HD-EG법의 경우에 대하여 각각 51%, 60%, 61% 및 78%였다. HD-EG법의 경우에 이용 효율이 가장 크고, 이는 백금입자의 입도가 작고 입도의 분포가 균일하기 때문에 백금입자가 원하는 반응에서 활성점으로 활발히 작용하였기 때문이다. 이와 같이 본 발명의 HD-EG법에 의하여 제조된 Pt/VC 촉매는 높은 이용 효율을 보이고 있으므로, 높은 ORR 활성과 양성자 교환막 연료전지(PEMFC)에서의 개선된 성극 성능(polarization performance)을 나타낸다.

[0066] 양성자 교환막 연료전지의 성극 성능을 측정하기 위한 단위전지의 제조와 성극 성능 측정 실험은 다음과 같은 방법으로 수행되었다. 핫-프레스를 이용하여 양극과 음극 사이에 전처리된 나피온 112(Nafion 112, Du-Pont사 제조)를 게재하여 6.25 cm^2 면적의 멤브레인 전극 어셈블리(membrane electrode assembly)를 포함하는 단위전지를 제조하였다. 촉매의 담지량은 양극에서 0.4 mg Pt/cm^2 , 음극에서 0.2 mg Pt/cm^2 였으며, 양극은 Pt(20중량%)/VC(E-TEK)를 동일하게 사용하였고, 음극은 NaBH_4 법, EG-MW법, J.M.법 및 HD-EG법에 따라 제조된 것을 사용하였다. 촉매 잉크(catalyst ink)는 다양한 Pt/VC 촉매를 증류수와 5중량%의 나피온 이오노머 용액(ionomer solution) 혼합액에 분산시켜 제조하였고, 나피온 이오노머의 양은 양극 촉매층에서 25중량%, 음극 촉매층에서

20중량%였다. 촉매 잉크는 테플론 처리된 카본 종이(teflonized carbon paper, TGPH-090)에 균일하게 코팅하고 80℃에서 밤새도록 건조하였다. 연료전지의 성극 성능측정은 75℃에서 습기를 포함하게 처리된 수소와 산소를 양극과 음극에 각각 200mL min⁻¹, 500mL min⁻¹의 양으로 공급하고, 일정한 전류 또는 일정한 전압 조건에서 WFCTS 연료전지 측정 스테이션을 이용하여 60℃의 온도에서 진행하였다.

[0067] 도 10은 다양한 방법으로 제조된 Pt(60중량%)/VC에 대하여 60℃에서 측정된 양성자 교환막 연료전지(PEMFC)의 성극 성능을 보여준다. 원칙적으로, 낮은 전류밀도에서의 수소연료전지의 성극은 전기화학적-활성화(electrochemical-activation)로 조절되고, 주로 음극 표면에서의 느린 산소환원 반응(oxygen reduction reaction, ORR)에 의하여 증가한다. HD-EG법의 경우에 가장 낮은 손실이 성극 전압에서 발생하였고, 이는 ORR에 대한 가장 높은 전기촉매적 활성을 의미한다. HD-EG법에서 가장 높은 파워 밀도는 384mWcm⁻²로 측정되었는데, 이는 NaBH₄(245 mW cm⁻²)법, EG-MW법(230 mW cm⁻²) 및 J.M.법(278 mW cm⁻²)에 비하여 가장 높은 수치이다. 또한 도 11은 다양한 제조방법으로 제조된 Pt(60 중량%)을 이용하여 양성자 교환막 연료전지의 산소공급 음극에 대하여 0.75V, 60℃에서 얻어진 크로노암페로그램을 나타낸 것이다. 도 11을 참조하면, HD-EG법의 경우가 가장 높은 전기화학적 안정성을 나타낸다. HD-EG법의 경우가 상대적으로 높은 촉매 활성과 연료전지에서의 향상된 성극 성능을 나타내는 것은 상대적으로 높은 ECSA와 백금 이용 효율에 기인하고, 이러한 현상은 백금입자의 입도가 작고 VC 표면에 백금입자가 균일하게 분산되어 있기 때문이다.

[0068] 일반적으로 양성자 교환막 연료전지의 성극 성능은 촉매에 담지된 백금의 양이 증가할수록 감소하고, 이러한 경향은 음극에서의 촉매 담지 밀도가 낮은 경우에 특히 그러하다. NaBH₄법, EG-MW법 및 J.M.법으로 제조된 Pt/VC의 경우에는 백금의 로딩량이 20에서 60중량%로 변화되면서 최대 파워밀도는 각각 22%, 29% 및 20%로 감소되고, 이러한 이유는 주로 담지량이 증가함에 따라 백금입자의 입도 증가와 균일도의 감소에 기인하며, 결과적으로 급격한 백금 ECSA의 감소와 이용 효율의 감소로 나타난다. 그러나 본 발명에 따라 HD-EG법에 의하여 제조된 촉매는 그림 12와 같이 다른 경향을 나타낸다. 백금 담지량이 20에서 60중량%로 변화되면서 최대 파워 밀도는 12% 증가한다. 이러한 현상은 아래와 같은 이유로 설명된다. HD-EG법에 의하여 제조된 촉매의 백금 담지량이 증가하더라도, 백금입자의 입도는 크게 증가하지 않으며, 도 13의 XRD 결과에서 보듯이 백금 담지량이 20중량%, 40중량% 및 60중량%인 경우에 백금입자의 평균 크기는 각각 2.3nm, 2.6nm, 및 2.8nm이다. 게다가 VC 표면에서의 백금입자의 분산은 여전히 백금 로딩량이 60 중량%인 정도의 균일한 수준을 유지한다. 약간의 백금 입자 입도의 증가는 감소된 백금 ECSA에 의하여 단지 제한된 수준에서 촉매활성을 낮춘다. 그러나, 탄소 담체의 사용량 감소에 따른 음극의 현저한 두께 감소는 물질 이동을 보다 좋게 할뿐만 아니라, 백금의 이용 효율을 향상시키는 3-상 계면의 형성을 도와주므로, 양성자 교환막 연료전지에서의 성극 성능은 매우 향상된다. 따라서 백금의 담지량이 60중량%인 경우가 40중량%, 20 중량%인 경우에 비하여 연료전지의 성능이 향상된다는 것은 매우 중요한 사실이다. 왜냐하면, 백금의 담지량을 높일 수 있으면, 필요한 촉매 담체의 양을 줄일 수 있으므로 연료전지의 제조비용을 감소시킬 수 있기 때문이다. 게다가 연료전지 스택의 중량 및 크기의 감소는 연료전지의 효율뿐 아니라 응용영역까지 넓힐 수 있기 때문이다.

도면의 간단한 설명

[0069] 도 1은 HD-EG법을 도식적으로 설명하기 위한 그림이다.

[0070] 도 2는 우레아의 첨가량을 변화시키며 측정한 용액의 산도와 백금 착화합물중 및 백금입자의 입도를 도시한 것이다.

[0071] 도 3의 (a) 내지 (f)는 우레아의 첨가량을 0mg, 75mg, 150mg, 300mg, 600mg 및 1,200mg로 변화시키며 측정한 백금 착화합물중의 고성능투과전자현미경(HRTEM) 사진이다.

[0072] 도 4의 (a') 내지 (f')는 우레아의 첨가량을 0mg, 75mg, 150mg, 300mg, 600mg 및 1,200mg로 변화시키며 측정한 백금입자의 고성능주사전자현미경(HRSEM) 사진이다.

[0073] 도 5는 백금의 담지량을 60 중량%로 설정한 경우에 대하여 수화보론나트륨법, EG-MW법, J.M.법 및 HD-EG법에 의하여 제조된 Pt/VC의 고성능주사전자현미경 및 고성능투과주사현미경 사진이다.

[0074] 도 6은 NaBH₄법, EG-MW법, J.M.법 및 HD-EG법에 의하여 제조된 Pt(60중량%)/VC에 대한 XRD 측정결과이다.

[0075] 도 7은 NaBH₄법, EG-MW법, J.M.법 및 HD-EG법에 의하여 제조된 Pt(60 중량%)/VC에 대한 XPS 측정결과이다.

[0076] 도 8은 Pt/VC의 백금 담지량을 20 중량%와 40 중량%로 조절한 NaBH₄법, EG-MW법, J.M.법 및 HD-EG법에 의하여 제조된 Pt/VC의 고성능주사전자현미경 사진이다.

[0077] 도 9는 NaBH₄법, EG-MW법, J.M.법 및 HD-EG법에 의하여 제조된 Pt(60 중량%)/VC에 대하여 0.5 M의 황산 수용액에서 수소-전기적흡착 프로파일을 나타낸 것이다.

[0078] 도 10은 다양한 방법으로 제조된 Pt(60 중량%)/VC에 대하여 60℃에서 측정된 양성자 교환막 연료전지(PEMFC)의 성극 성능을 나타낸 것이다.

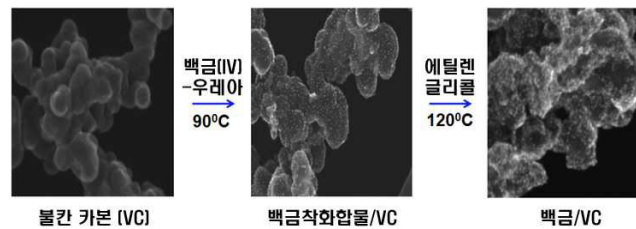
[0079] 도 11은 다양한 제조방법으로 제조된 Pt(60 중량%)을 이용하여 양성자 교환막 연료전지의 산소공급 음극에 대하여 0.75V, 60℃에서 얻어진 크로노암페로그램을 나타낸 것이다.

[0080] 그림 12는 HD-EG법에 의하여 다양한 백금 담지량으로 제조된 Pt/VC에 대하여 60℃에서 측정된 양성자 교환막 연료전지(PEMFC)의 성극 성능을 나타낸 것이다.

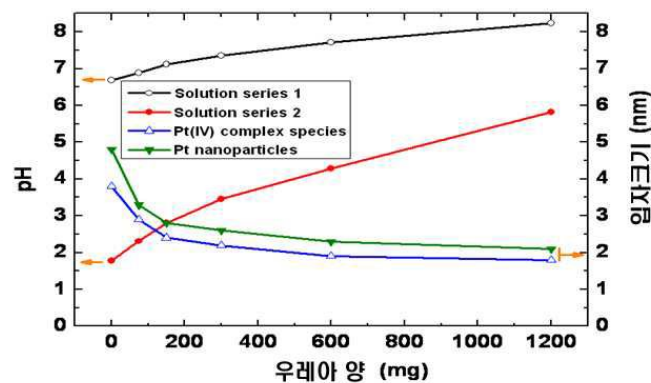
[0081] 그림 13은 HD-EG법에 의하여 다양한 백금 담지량으로 제조된 Pt/VC의 XRD 결과이다.

도면

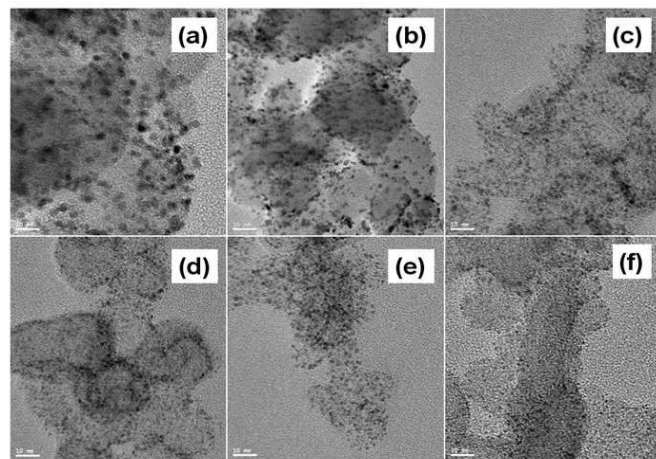
도면1



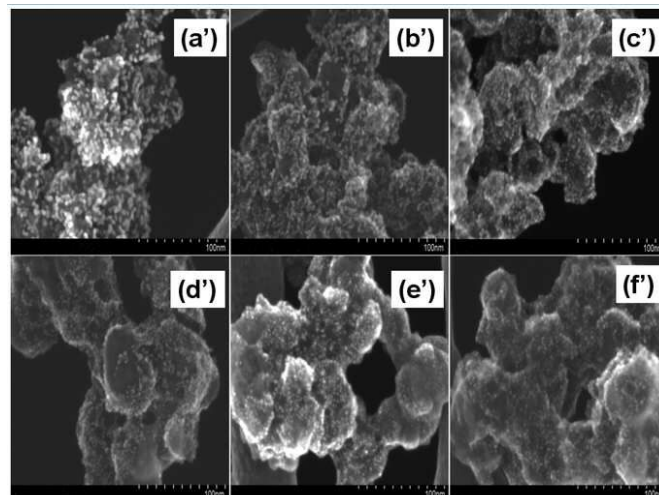
도면2



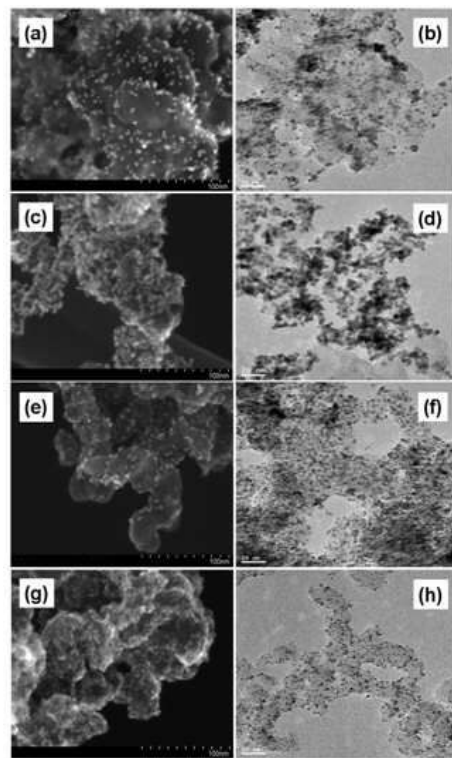
도면3



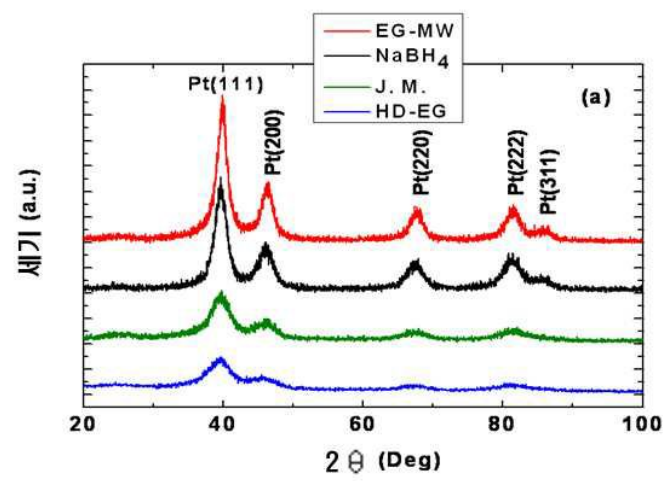
도면4



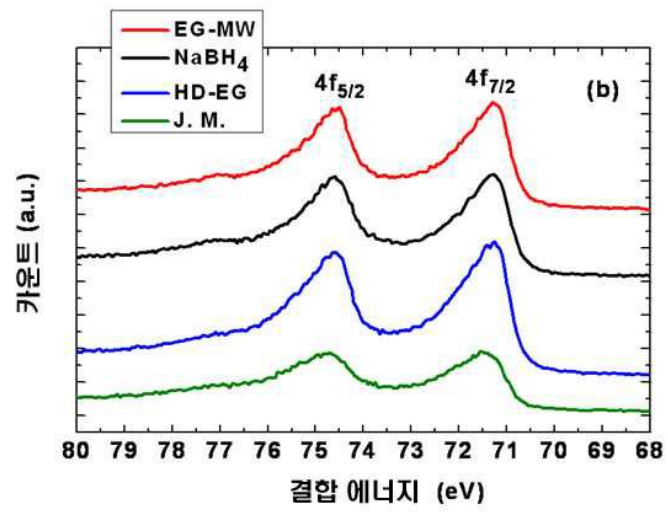
도면5



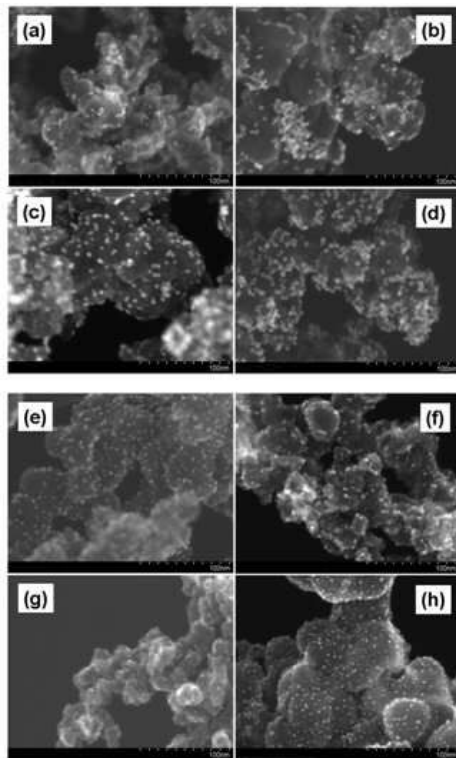
도면6



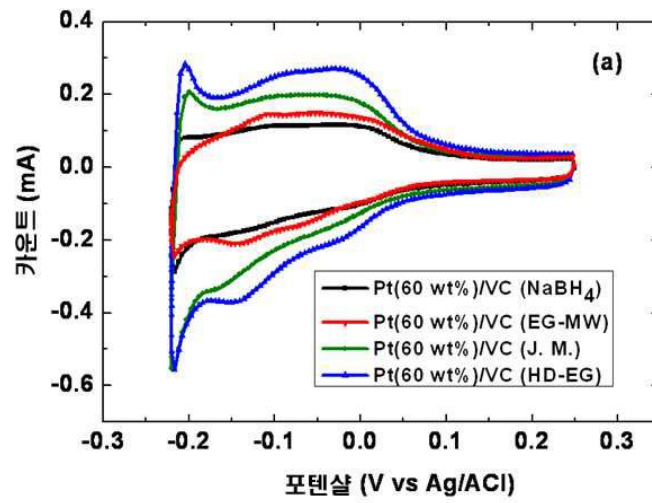
도면7



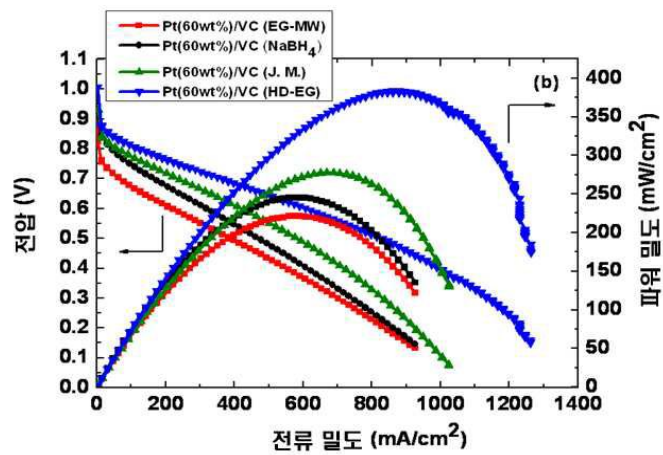
도면8



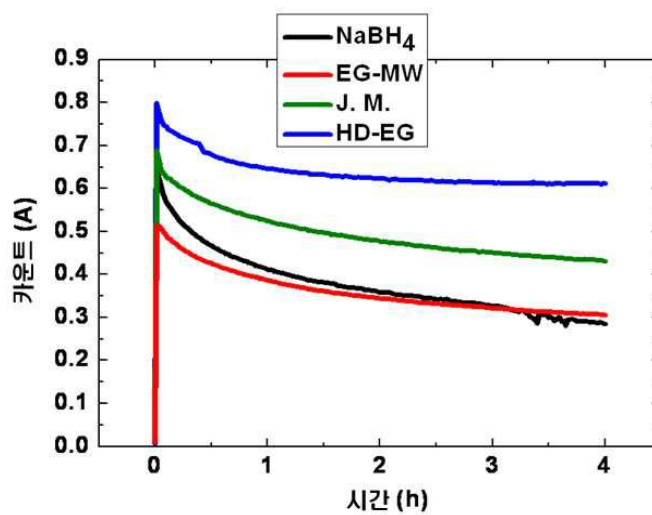
도면9



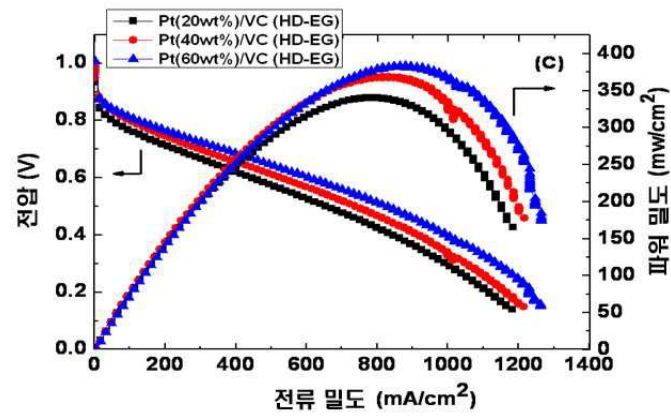
도면10



도면11



도면12



도면13

